

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-189913
(43)Date of publication of application : 13.07.1999

(51)Int. Cl. D01F 6/18
D01F 9/22
D02G 3/02
D02G 3/26
D02J 1/22

(21)Application number : 09-366143 (71)Applicant : TORAY IND INC
(22)Date of filing : 25.12.1997 (72)Inventor : YAMANAKA SHUICHI
SHINDO MASAKATSU
ADACHI YASUO

(54) PRECURSOR FIBER BUNDLE FOR PRODUCING CARBON FIBER**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a precursor fiber bundle used for producing carbon fibers, hardly generating fiber breakage and fuzz, enabling the supply of tows in an easily handleable form in a production process, and improving operation stability by controlling the dynamic frictional coefficient between the fibers and a metal and the crimp rate of the fiber bundle to prescribed ranges, respectively.

SOLUTION: This precursor fiber bundle used for producing carbon fibers has a dynamic friction coefficient of 0.1-0.3 between the fibers and a metal, a crimp rate of 8-13 mountains/25 mm and preferably further a total fineness of 300,000-1,500,000 denier, and can be divided into small tows each having a total fineness of 50,000-250,000 denier. A silicone oil is preferably adhered to the fiber bundle in an amount of 0.2-2 wt.%, preferably 0.4-1.5 wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-189913

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
D 0 1 F 6/18		D 0 1 F 6/18 E
	9/22	9/22
D 0 2 G 3/02		D 0 2 G 3/02
	3/26	3/26
D 0 2 J 1/22		D 0 2 J 1/22 H
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-366143

(22) 出願日 平成9年(1997)12月25日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 山中 秀一

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 真藤 政勝

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 安達 保夫

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(74) 代理人 弁理士 伴 俊光

(54) 【発明の名称】 炭素繊維製造用前駆体繊維束

(57) 【要約】

【課題】 炭素繊維を優れた生産性をもって低コストで製造可能な炭素繊維製造用前駆体繊維束を提供する。

【解決手段】 繊維と金属との動摩擦係数が0.1～0.3の範囲にあり、捲縮数が8山/25mm以上13山/25mm以下である炭素繊維製造用前駆体繊維束。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維と金属との動摩擦係数が0.1～0.3の範囲にあり、捲縮数が8山/25mm以上13山/25mm以下である炭素繊維製造用前駆体繊維束。

【請求項2】 トータル繊度が30万デニール以上150万デニール以下であり、5万デニール以上25万デニール以下への小トウへの分割が可能な請求項1に記載の炭素繊維製造用前駆体繊維束。

【請求項3】 繊維束に対してシリコン系の油剤が0.2重量%以上2重量%以下付着している、請求項1または2に記載の炭素繊維製造用前駆体繊維束。

【請求項4】 繊維束に対してシリコン系の油剤が0.4重量%以上1.5重量%以下付着している、請求項3に記載の炭素繊維製造用前駆体繊維束。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素繊維製造用前駆体繊維束に関し、さらに詳しくは、糸切れ、毛羽の発生が少なく、炭素繊維製造過程においてトウを扱いやすい形態で各工程に供給できるアクリル系前駆体繊維束に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、アクリル系重合体からなる炭素繊維製造用前駆体繊維束として、高強度、高弾性率の炭素繊維を得るために、糸切れや毛羽の発生が少ない、品質の優れた、フィラメント本数が、3,000本以上20,000本以下の、あるいは、トータル繊度が、1,000デニール以上24,000デニール以下の繊維束が用いられていた。

【0003】このアクリル系重合体からなる炭素繊維製造用前駆体繊維束は、炭素繊維製造工程を経て炭素繊維束とされ、この炭素繊維束は、航空・宇宙、スポーツ分野等の部材、用具の補強繊維として広く用いられている。この従来の炭素繊維束においては、炭素繊維の高強度化、高弾性率化の検討が、主として行われてきており、より具体的には、そのための前駆体繊維の分子の配向度、緻密性、単糸の糸切れ、毛羽、単糸の接着、前駆体繊維の耐炭化促進等についての検討が、行われてきた。

【0004】最近、炭素繊維の利用は、自動車、土木・建築、エネルギー、コンパウンド等の一般産業分野にかなりの勢いで拡大されつつあり、そのため、より安価で、高強度・高弾性率、より生産性に優れた、多糸条の炭素繊維製造用の原糸束（前駆体繊維束）の供給が求められている。

【0005】そのため近年になり、ラージトウ（太い繊維束）の開発が進められ、それを使用した炭素繊維の製造方法として、ラージトウをボビン等に巻き上げて供給するのは難しいため、炭素繊維製造用前駆体繊維束を一旦、容器に収納し、炭素繊維製造工程において収納容器

から垂直に立ち上げ、各工程に供する方法がとられている。

【0006】しかし、トウの太さ（繊度）から各工程に供する糸条密度に制御しトウの厚みムラを均一に整えるのは困難で、多数のガイドバーを使用し制御されているのが現状である。しかし多数のガイドバーで制御するため、単糸が擦過されて単糸切れや単糸の損傷が発生し、後の耐炭化工程、炭化工程等での生産性を悪化させている。このことが製造コスト低減の上での傷害になっているほか、炭素繊維の品位を悪くしているため、ガイドバーとの動摩擦係数の低い炭素繊維製造用前駆体繊維束が要求されている。

【0007】従来、動摩擦係数の低いトウとしては、衣料用等で用いる繊維の高速製糸・高速紡績の技術として、特公平5-85670号公報に熱可塑性合成繊維製造用油剤として分子量が2,000～20,000のポリエステル化合物を含有する繊維用処理油剤組成物が開発されているが、該油剤を用いて過酷な200～350℃の酸化性雰囲気中で加熱する耐炭化処理を実施すると、タール化し、装置の汚れ、糸切れ、巻き付きの原因となり悪影響を与える。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、炭素繊維製造工程における繊維束の太さ（繊度）の制約を考慮しつつ、炭素繊維製造用前駆体繊維束の製造時には、生産性が良く製造コストが安価になるように、より太い、すなわち、より繊度の大きい繊維束の形態を用い、炭素繊維製造時には、その太い炭素繊維製造用前駆体繊維束を、炭素繊維製造工程において必要とされる太さ（繊度）の小トウに容易に分割し容易に焼成可能なトウの幅にガイドバーで整トウできる、炭素繊維製造用前駆体繊維束を提供することにある。

【0009】

【課題を解決しようとする手段】この目的を達成するために開発された、本発明の炭素繊維製造用前駆体繊維束は、繊維と金属との動摩擦係数が0.1～0.3の範囲にあり、捲縮数が8山/25mm以上13山/25mm以下であるものからなる。この前駆体繊維束は、容器への収容時には、1本のトウの形態を保ちながら、容器から引き出して炭素繊維を製造するために使用するときには、この1本のトウを複数の小トウに分割でき、分割されたトウが炭素繊維製造工程で必要な幅にムラなく均一にガイドバーで整トウできる炭素繊維製造用前駆体繊維束である。

【0010】本発明に係る炭素繊維製造用前駆体繊維束には、5万デニール以上25万デニール以下の小トウへの分割能力が潜在化されている、トータル繊度が30万デニール以上150万デニール以下の、好ましくは、フィラメント数が、5万本以上100万本以下のアクリル系重合体繊維トウからなる。

【0011】上記特性を有する本発明に係る炭素繊維製造用前駆体繊維束の製造方法は、紡糸された複数本のフィラメントからなる繊維束を、各小トウが所定のフィラメント本数となるように、複数本の小トウに分割し、シリコン系の油剤を付与する。ここで用いるシリコン系の油剤はアミノ変性シリコン、ポリエーテル変性シリコン、ジメチルシリコン、エポキシ変性シリコンが良く、特にガムアップ、金属摩擦を考慮に入れると、ポリエーテル変性シリコンが好ましい。この分割状態にて製糸した後、製糸された複数本の小トウを、1本のトウの形態で、かつ、後の使用時には（つまり、炭素繊維製造工程に供するときには）、前記複数本の小トウに分割可能な形態に集束して、容器に収容する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について、望ましい実施の形態とともに詳細に説明する。本発明に係る炭素繊維製造用前駆体繊維束の製造過程においては、紡糸口金から引き取られる多数本のフィラメントが、紡糸後に、一旦、複数本の小トウに分割され、各小トウが容器に収容される前に、シリコン系の油剤が0.2～2重量%、好ましくは0.4～1.5重量%付与され、後の使用時において複数本の小トウに分割できる分割可能性が潜在化された1本のトウ形態で集束される。

【0013】この1本のトウ形態の炭素繊維製造用前駆体繊維束は、その生産速度と後の焼成工程の処理速度とが大きく異なるため、一旦、容器に収容される。炭素繊維製造工程では、1本のトウからなる炭素繊維製造用前駆体繊維束は、容器から引き出されて耐炎化工程に供給されるが、このとき、複数本の小トウに分割され、耐炎化工程には、所定の太さの小トウに分割された状態で供給される。

【0014】このとき、複数本の小トウは焼成工程で適切なトウ密度に整トウするためガイドバー等で調整され、最終的に分割された小トウ単位で耐炎化工程に供給される。このとき、トウの金属との動摩擦係数が高ければ、ガイドバーとの摩擦による糸切れや損傷が生じるおそれがあり、また、設備の強度が必要となる。また、耐炎化工程に供給するとき十分に整トウができておらず、厚みムラがある状態で供給すると、過剰蓄熱による糸切れや毛羽が生じ、品質（強度、弾性率）にムラのある炭素繊維となり好ましくない。そこで本発明で規定したように、繊維束の繊維と金属との動摩擦係数を0.1～0.3、好ましくは0.15～0.3の範囲に設定しておく。

【0015】また、アクリル系重合体繊維束のフィラメント数は、生産効率を高め、低コスト化を狙うことから、5万本～100万本の多フィラメントとすることが好ましい。小トウに分割前の前駆体繊維束としては、フィラメント数30万本～100万本程度が好ましく、分割される小トウのフィラメント数としては5万本～17

万本程度が好ましい。

【0016】これら多フィラメントの各1本のフィラメント（単糸）の繊度（d）は、生産性を高めることから、1デニール～2デニールの範囲とするのが好ましく、1デニール～1.5デニールの範囲とするのがより好ましい。

【0017】次いで、110℃～180℃の微風、あるいは、加熱ローラーにより、緊張、あるいは、弛緩をとりながら、乾燥され、同時に緻密化される。乾燥緻密化に先立ち、単糸間の接着防止のために、あるいは、乾燥緻密化後の繊維束の取扱いを容易にするために、適当な油剤処理が行われるのが良いが、特にこのとき、シリコン系の油剤を用いても、用いなくてもよい。

【0018】さらに、乾燥緻密化された繊維束は、最終的には梱包されるいずれかの工程でシリコン系の前記油剤を0.2～2重量%、好ましくは、0.4～1.5重量%付与されることが好ましい。油剤の付与量が0.2重量%未満であると、金属との動摩擦係数が0.3を超えて糸切れや毛羽が多く発生しプロセス性が悪くなり、また設備強度も要求されるためコスト低減効果が小さくなるおそれがある。また、2重量%よりも多く付与しても、金属との動摩擦係数はほとんど変わらず、コストアップを招く。また、動摩擦係数が0.1未満の場合、摩擦力が小さくなりすぎ、捲縮付与工程でトウを十分に把持できなくなるため、ニップローラの圧力を上げなくてはならず、捲縮付与工程での圧着による単糸強度の低下がおり、焼成工程でのプロセス性が悪化するため好ましくない。

【0019】油剤を付与した後、通常衣料用のステーブルで使用される捲縮付与を8～13山/25mm、好ましくは、10～12山/25mm付与する。これは、前記の整トウ工程でガイドバーとの接触面積を小さくして摩擦力を軽減するためで、この目的のためには上記の範囲が適切である。8山/25mm未満になると、トウにまとまりが無くなるため水分率を10～50%付与しなければならなくなり、また、13山/25mmを越えると、捲縮処理工程において挫屈力が強すぎ、単糸強度が弱く、焼成工程での糸切れ、毛羽の発生の原因となる。

【0020】このようにして得られた炭素繊維製造用前駆体繊維束は、従来公知の方法により、炭素繊維に転換される。この場合の耐炎化条件として、従来公知の方法を採用することができ、酸化性雰囲気中、200℃～300℃程度の温度範囲で、緊張、あるいは、延伸条件下で、処理される。

【0021】低張力によるコスト低減効果について説明を付け加えるに、コスト低減効果の第1は、プロセスの安定性である。低張力化は、プロセスの途中において多数の短繊維の集合体である糸条の毛羽の発生、断糸の発生の低減に有効で、これらに起因するローラーへの単糸の巻き付き、糸条の巻き付き、さらには、断糸等の生産

時トラブルの減少に極めて有効である。なお、毛羽の発生量とプロセス性、および、張力と毛羽の発生量にも、相関があり、毛羽の発生量は、プロセス性の評価尺度となっている。

【0022】

【実施例】アクリロニトリル（AN）／アクリル酸メチル（MEA）／メタクリルスルホン酸ナトリウム（SMAS）／イタコン酸（IA）＝93.5／5.5／0.5／0.5（重量比）からなるアクリル系共重合体のジメチルスルホキシド（DMSO）溶液を、30℃、60% DMSO水溶液中に40万デニールを湿式紡糸し、凝固浴出口で10万デニールずつに4分割した。その後、水洗し延伸工程で5倍延伸した後、油剤付与工程で、ポリエーテル変性シリコーンをそれぞれ0.5重量%、1重量%、1.5重量%付与し、乾燥緻密化工程を経た後、捲縮を10.3山／25mm、9.2山／25mm、11.5山／25mm付与したものを、それぞれ実施例1、2、3とする。トウの捲縮付与には従来から用いられているスタフータタイプの捲縮付与装置を用いて、捲縮付与を実施した。

【0023】また、上記実施例1において、捲縮を13.9山／25mmを付与したものを比較例1、油剤を0.1重量%付与し捲縮を10.6山／25mmとしたものを比較例2、また乾燥緻密化前にポリアクリル酸とポリエチレングリコールの共重合物を0.1重量%付与し、捲縮付与前にノニルフェノールエチレンオキサイド付加物を0.4重量%付与し、捲縮を9.1山／25mm付与したものを比較例3とする。

【0024】これら実施例1～3、比較例1～3の結果*

	油 剤	付与量 (重量%)	動摩擦 係数	捲縮数 (山/25mm)	強度 (g/d)	毛羽 (個/m・10k)
実施例1	ポリエーテル 変性シリコーン	0.5	0.29	10.3	4.2	7
実施例2		1.0	0.22	9.2	4.4	5
実施例3		1.5	0.20	11.5	4.1	5
比較例1		0.5	0.29	13.9	3.6	35
比較例2		0.1	0.35	10.6	4.3	22
比較例3	ポリアクリル酸と ポリエチレングリコール の共重合物 ＋ ノニルフェノールエチレン オキサイド付加物	0.5 (0.1 ±0.4)	0.42	9.1	4.4	25

【0029】表1から、動摩擦係数が0.1～0.3の範囲にあることにより、毛羽数が極端に少なくなることが分かる。また、比較例1から、動摩擦係数が上記範囲にある場合であっても、捲縮数を適切な範囲に設定することが必要であることが分かる。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、炭素繊維製造用前駆体繊維束は油剤付与に基づく動摩擦

＊を表1に示す。なお、表1における動摩擦係数、単糸強度、毛羽数の測定は、以下の方法によった。

【0025】（1）動摩擦係数の測定

炭素繊維製造用前駆体繊維束（150デニール／100フィラメントのマルチフィラメント）の初期張力（T1）5g、100m／分の速度で供給した糸をクロム梨地ピンと接触角2πラジアンで摩擦接触させ、摩擦体通過直後の張力（T2）gを記録し、次式により動動摩擦係数を算出した。

$$\text{動摩擦係数} = (\text{LOG}(T2/T1)) / e$$

e: 2.7182

【0026】（2）単糸強度

短繊維を滑沢紙に張り付けマッケンジー式引張試験機を用いて切断時の強力を測定し強力／デニールで求める。デニールについてはトウ試料を取り、荷重を与えた状態で正確に45cmの長さの重量を計り繊維度を算出する。

【0027】（3）毛羽数の測定

20万デニールのトウを平ガイドバー5本、曲率ガイドバー5本を用いて、5,000デニール／mmになるように整トウし、220℃／230℃／245℃／252℃で合計110分、延伸比1.2倍で空气中耐炎化処理し、工程中の毛羽数を照明で見やすくして、目視で走行中のトウの毛羽数を1分間カウントし、10回の平均値を、単位として個／m・10K（フィラメント数10,000本、長さ1mに存在する毛羽の本数）に換算し、この値を毛羽数とする。

【0028】

【表1】

係数の違いによりガイドでの擦過による毛羽が発生しやすくなることがわかり、また、捲縮数の増加に伴い単糸の挫屈による単糸強度の低下が起り、毛羽の発生原因となることがわかる。従って、本発明で規定した繊維と金属との動摩擦係数の範囲内に設定することにより、さらに加えて捲縮数を適切な範囲に設定することにより、優れた特性の炭素繊維とその製造安定性とを同時に達成でき、炭素繊維製造コスト低減に寄与できる。